Sulfidación a 800°c por 24 horas en superaleación Haynes 230 para uso aeronáutico

Manuel Alejandro Lira Martínez², Facundo Almeraya Calderón¹, Citlali Gaona Tiburcio¹, Patricia Zambrano Robledo¹, Alejandro Garza Saenz² y Alfredo Villanueva Montellano²

> ¹ Universidad Autónoma de Nuevo León. ² Universidad Autónoma de Ciudad Juárez.

Introducción

En muchos procesos industriales, la combustión se relaciona con combustibles como la turbosina, que contienen baja concentración de contaminantes, entre ellos el azufre. En los turborreactores de los aviones en ocasiones se utiliza el exceso de aire para asegurar una combustión completa del combustible dando como resultado un producto de gases en el cual se encuentra el dióxido de azufre (SO₂). Aunque las aleaciones en estos ambientes se corroen debido al oxígeno, también da lugar a otros productos debido al producto de la combustión en conjunto con ciertos elementos en la aleación que, separados o en conjunto, pueden reaccionar y aumentar la velocidad de corrosión en forma de sulfidación, que es la reacción de un elemento en contacto con azufre [2].

La resistencia a corrosión en temperaturas elevadas es una propiedad asociada con la exposición a gases calientes y el desecho de metales debido a oxidación, ataque de gases mezclados y deposición de procesos de oxidación. Además de la degradación volumétrica del material, la corrosión a alta temperatura puede afectar gravemente las propiedades mecánicas del material incluso aun si no hay pérdida de volumen [3].

Uno de los agentes corrosivos más agresivos a altas temperaturas, y que se presenta como impureza en el combustible y en el aire es el azufre. Se ha encontrado corrosión a alta temperatura en turborreactores de aviones donde depósitos de sulfatos proveen una fuente de azufre. El azufre puede penetrar capas de óxido y conllevar a corrosión intergranular, y su reacción incrementa si se forman sales de sulfatos [5].

En la literatura [6-18] se puede encontrar estudios de sulfidación-oxidación aleaciones binarias niquel-cromo y se demuestra su reacción en diferentes temperaturas a diferentes porcentajes, el problema es que en las superaleaciones existen diferentes elementos aleantes que modifican la cinética de la corrosión drásticamente. Una de estas superaleaciones es Haynes 230, el cual unos de sus aplicaciones es en cámaras de combustión en los turborreactores de los aviones [19], donde es un área con un ambiente corrosivo muy agresivo. Para este material se han realizado estudios de oxidación a altas temperaturas y de sales fundidas a altas temperaturas [20-27]:

Spengler [28] ha estudiado la cinética y mecanismos de corrosión de aleaciones de Ni-Cr en mezclas de SO_2/O_2 e indica que los principales productos de corrosión son NiO, Cr_2O_3 , Ni_3S_2 y CrS. El azufre penetra las capas de óxido y forman compuestos eutécticos de Ni-Ni_3S_2-NiO lo que resulta un gran daño a los granos de frontera del metal.

La velocidad de sulfidación generalmente es mayor que la de oxidación debido que estos tienen un grado no-estequiométrico (compuestos deficientes no bien definidos) en sulfuros y sus defectos de capas son mayores en comparación con los óxidos [9]. Estas deficiencias se producen en sulfuros porque se pueden crear defectos puntuales fácilmente en sus energías reticulares. Los materiales que únicos presentan una resistencia superior contra sulfidación son los metales refractarios como Mo, Nb, Ta, W y V [3]. Es importante mencionar que los sulfuros se forman preferencialmente antes que los óxidos debido a que tienen una velocidad de reacción mayor, posteriormente, los sulfuros se disocian para formar óxidos a temperaturas elevadas [28]. Otro punto importante es que la formación de óxidos es gobernada por sus energías libres de formación. La energía libre de formación en sulfuros de níquel o en los elementos aleantes es mucho más alta que los correspondientes a los óxidos y por eso se crea una formación preferencial en sulfuros cuando las superaleaciones son expuestas en gases mixtos de oxígeno/azufre [13].

Las propiedades mecánicas de las superaleaciones y otros materiales se retienen por un periodo de diseño para formar capas de Al₂O₃ y/o Cr₂O₃ en sus superficies dependiendo de su composición química y métodos de manufactura, así como condiciones de servicio [30]. Al₂O₃ se forma preferencialmente debido a que requiere para su formación una energía más negativa que la del Cr₂O₃. Sin embargo, la degradación de dichos materiales es mayor y propiedades afecta sus mecánicas significativamente cuanto están expuestos a contaminantes derivados de azufre como dióxido de azufre al formar sulfuros.

Cuando la superaleación Haynes 230 es expuesto en aire a altas temperaturas, su concentración de cromo es lo suficiente para formar una capa continua de Cr_2O_3 , la cual es termodinámicamente estable y tiene alto punto de fusión, aunque su formación e uniformidad es relativamente lenta. Pero a temperaturas que exceden los 950°C, el cromo comienza a evaporase y libera Cr₂O₃ volátil en lugar de formar la capa de óxido. Es por ello que en la aleación se le adhiere una pequeña cantidad de manganeso para la formación de pequeñas espinelas de Mn que retarda la volatilidad de Cr2O3 hasta temperaturas de 1000°C [22]. Por debajo de 950°C en aleaciones binarias Ni-Cr, el contenido mínimo para generar una capa de Cr₂O₃ es una concentración de cromo de 10-15%, ya que por debajo de esta concentración, la capa de óxido que se formará será de NiO [6]. La capa de óxido

más abundante no es necesariamente la más estable termodinámicamente. De acuerdo con Fen-Ren [25-26], el Al_2O_3 es termodinámicamente más estable que Cr_2O_3 y menos propenso a evaporarse a altas temperaturas. Sin embargo, Al_2O_3 tiene una menor adherencia al sustrato debido a la migración de iones, lo cual a diferencia con Cr_2O_3 es un problema.

Ambientes gaseosos industriales a alta temperatura se pueden dividir en 2 categorías: una atmósfera oxidante con azufre principalmente en forma de SO₂, y un reducido azufre ambiente con principalmente como H₂S [31]. La primera es típica en turborreactores y ambientes de incineración con alto PO2 y bajo PS2, mientras que el otro se encuentra en ambientes de gasificación de carbón. En ambientes SO_2+O_2 , las fases termodinámicamente estables de Ni, Fe y Co suelen ser sus sulfatos, y se ha establecido que una capa delgada de sulfato en un material es sinónimo de que tiene una alta velocidad de corrosión, ya que promueve una rápida difusión de cationes.

Oxidación en alta temperatura

Ya se han realizados estudios de oxidación en Haynes 230 [20-27] en rangos de 871-1093°C (Fen-Ren [25]), a 650- 850°C (Li Jian [20]), 1100°C (Dongmei [22]), 850-1000° (Hsiao- Ming Tung[23]), entre otros.

Li Jian [20] realizó un estudio de oxidación a temperaturas de 650, 750 y 850° C por 500 horas e indica que se encontraron capas de Cr_2O_3 y $MnCr_2O_4$ y encontró 3 etapas de cinética de oxidación, de las cuales, todas presentaron un comportamiento parabólico. Estas etapas las describió como:

Baja velocidad con crecimiento de capa de Cr_2O_3 controlada por la difusión de iones de Cr hacia dicha capa, su generación comienza de 0-260 hrs @ 650°C, 0-230 hrs@ 750°C, 0-200 hrs@ 850°C.

Alta velocidad debido a rápida difusión de iones de Mn integrándose a la capa formada en la etapa 1 para formar $MnCr_2O_4$ encima de Cr_2O_3 , su generación comienza en 260-500 hrs@ 650°C, 230-400 hrs@ 750°C,

Baja velocidad Cr_2O_3 (similar a la etapa 1) debido al agotamiento de Mn en la aleación.

La adición de Mn en la superaleación es para aumentar la temperatura de fusión del Cr, y además el Mn tiene una mejor difusión que el Cr, pero tiene una menor resistencia contra la oxidación. La formación de la segunda capa es proporcional al tiempo/ temperatura en la que se encuentra el material y también es una reflexión directa de la difusión de iones de Mn, de hecho, la generación de la tercera etapa es debido al agotamiento de Mn en la aleación.

La composición de Mn de la aleación de Li Jian es de 0.5% y de mi muestra es de 0.14%, por lo tanto la segunda etapa debe tener una duración menor si se genera.

Liu Dongmei [22] realizó una prueba de oxidación a 1100°C y reporta tener una capa interna predominante de Cr_2O_3 y multicapas de (Ni, Mn, Cr) $_3O_4$. Realizó un análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés) y encontró pequeñas espinelas de MnCr₂O₄ y capas de

 Cr_2O_3 con un tiempo de exposición de 20 horas. En un tiempo de exposición de 1 hora encontró evidencia de Cr_2O_3 y NiMn₂O₄. Liu Dongmei reporta la existencia de las 3 etapas que concluyó Li Jian y añade que la capa de MnCr₂O₄ puede retardar la volatilización de Cr_2O_3 al evitar el contacto directo de este último con el recinto. También indica que al inicio de la oxidación, primero se oxidan los carburos ricos en W. Ni se difunde dentro de la aleación y Cr y Mn salen al exterior de la aleación.

Fen-Ren Chien [25] reporta que además de Cr_2O_3 , encontró capas de Al_2O_3 en pruebas de oxidación a 871, 982 y 1093°C. Menciona que a 871°C inicialmente se

formó una capa de NiO y hasta 24 horas fue desprendida o fue remplazada por Cr_2O_3 . También encontró WO_3 inicialmente pero se evaporó el tungsteno debido a su alta volatilidad. Todos los trabajos en oxidación concuerdan con las 3 etapas presentadas por Li Jian, con algunas variantes.

El problema es que no se ha hecho un estudio específico del efecto de SO_2 (el cual es el iniciador de las sales fundidas) y su crecimiento respecto al tiempo.

En el presente trabajo se expone el estudio de sulfidación de la superaleacion Haynes 230 sin ninguna capa protectora en una mezcla de gas de 2600 ppm de SO_2-N_2 a temperatura fija de 800°C.

Metodología

Las muestras fueron cortadas con un disco de diamante 5" x 0.014" x 1/2" en una cortadora Leco VC-50 a una velocidad de 100 mm/min, el tamaño de las muestra 4 x 4 x 2.5 mm, desbastadas con lijas de carburos de silicio hasta un acabado de 800 GRIT en una pulidora Buehlee Ecomet 6 y limpiadas en una limpiadora ultrasónica Branson 2510 en una cápsula llena de acetona. Se realizaron 3 limpiezas por muestra en un de 15 minutos cada lapso una. Posteriormente la muestra fue secada en un horno a 90°C por 30 minutos.

Después se realizó el análisis termogravimétrico en un analizador TA Instruments Hi Res TGA 2950 a 800°C por 24 horas. Se utilizó una mezcla de 2496 ppm de SO₂-N₂. El flujo de la mezcla fue de 75 ml/min. Posterior a la sulfidación, la muestra fue analizada en un MEB FEI Nova Nano SEM 200 para analizar su morfología y análisis elemental por EDS. Cada muestra se analizó en las secciones más pronunciadas, al igual de donde hubo ruptura de la capa. Dicha muestra se encapsuló y se desbastó para analizar la sección transversal y buscar sulfidación intergranular.

Por último se utilizó un difractómetro de rayos X Panalytical X'pert Pro para la identificación de los compuestos o fases de los elementos que se generaron en la superficie de las muestras. Se utilizó un rango de barrido 2Theta de 10 a 100 y una posición Omega de 0.5 en cuna de Euler.

Resultados y discusión

Para conocer la condición inicial se realizó microscopia óptica y electrónica de barrido de la superaleación Haynes 230 extraída de lingote, el análisis elemental al igual que la microestructura con un aumento 100x se puede observar en la figura 1, donde principalmente se aprecia una gran cantidad de precipitados de W.



Figura 1. Microestructura de Haynes 230 aumento 100X

En la figura 2 se observa la microestructura de la superaleación Haynes 230, muestra una matriz austenítica (gamma γ) con precipitados intermetálicos de gamma prima (γ'), precipitados en forma de carburos y algunos boruros. Para el ataque metalográfico se utilizó el agente químico Kallings 2 [52], el cual está compuesto por 50 ml de metanol, 100 ml de HCl y 4 gr de CuCl₂.



Figura 2. Micrografía de tamaño de grano superaleación Haynes 230

Análisis Termogravimétrico

Curvas termogravimétricas

La curva de ganancia de peso vs tiempo de la superaleación Haynes 230 a 800°C por 24 horas se presenta en la figura 3, y su respectiva identificación de etapas se presenta en la figura 4. Se identificaron 7 etapas con la mayor pérdida/ ganancia de peso de las 3 muestras.



Figura 3. Curvas termogravimétricas de Haynes 230 sulfatadas a 800°C por 24 horas



Figura 4. Etapas en curvas termogravimétricas de Haynes 230 sulfatadas a 800°C por 24 horas

De acuerdo a las figuras 22 y 23, la muestra comienza una primer etapa "A" con una gran ganancia de peso del 0.9726 %, seguida de una segunda etapa "B", donde se crea una capa encima de la capa creada en la etapa A y cambia su cinética de corrosión a una con menor velocidad de crecimiento, con una ganancia de peso del 0.077%, que a continuación, se degrada al entrar el material en la etapa "C", donde tiene probablemente un desprendimiento de la costra "B" y conlleva a una pérdida de un 0.11%, es decir, en la etapa C se descompone la etapa B y posteriormente también se degrada la etapa A en la etapa "D", en la cual existe una pérdida de 1.610%, es decir, el material se está degradando, ya que las posiblemente capas protectoras de las etapas A y B han sido degradadas por las etapas C y D.



Figura 5. Cambios de peso en etapas en termogravimétricas de Haynes 230 sulfatadas a 800°C por 24 horas

Cambio de peso (%)	+0.9726	+0.0777	-0.1139	-1.61	+0.0098	+2.127	+0.4401
Cambio de peso (mg)	+2.636	0.2106	0.3086	4.363	0.0266	0.4401	1.193
Tiempo de etapa (min)	270	122	80	305	104	442	117
Velocidad (mg/min)	0.0097	0.0017	0.0038	0.0143	0.0002	0.0009	0.0101
Cambio de peso por año (mg/año)	+5131.4133	907.3062	2027.502	7518.6649	134.685	523.3406	5359.3230

Tabla 1. Cambios de peso en diferentes etapas de Haynes 230 sulfatada a 800°C por 24 horas

4.1.2 Estudio de la cinética de sulfidación

Como se observó en las figuras anteriores, la cinética de sulfidación en la superaleación Haynes 230 presenta varias etapas de evolución de capas. Debido a esto, el estudio de la cinética de sulfidación para cada muestra se realizará por cada etapa.

Para determinar la energía de activación, la cual es la cantidad de energía que se requiere para que 2 compuestos puedan modificar su composiciones [48], necesario calcular la constante de velocidad K [23, 47-51], que se describe como:

Donde:

 Δ m: cambio de peso en g

A: área de la muestra en cm^2

t: tiempo de sulfidación en segundos.

El área de la superficie de las muestras es de 0.16cm^2 . Para simplificar el cálculo de k, se puede recalcular con los datos anteriores las gráficas del apartado anterior para generar una nueva grafica de $(\Delta \text{m/A})^2$ vs 1/t y calcular su pendiente [23,47- 51], está pendiente será el valor de k, en la tabla 2 se presenta el dicho valor en cada etapa.

$$(\frac{\Delta m}{A})^2 = k * t$$
 Ec. 1 [23]

Tabla 2. Constantes de velocidad de reacción "k" en etapas de Haynes 230 sulfatada a 800°C por 24 horas



Una vez calculado la constante de velocidad de reacción, se puede relacionar con la ecuación de Arrhenius para calcular la energía de activación:

$$k = k_0 \exp(\frac{-Q}{RT})$$
 Ec. 2 [50]

Donde k_0 es el factor pre-exponencial, Q es la energía de activación, R es la constante de gases ideales y T es la temperatura en K. La energía de activación se puede calcular de la misma manera que k al agregar logaritmo en ambos lados y para poder eliminar el exponente, dando como resultado:

$$\log k = \log k_0 - (\frac{Q}{2.303r})(\frac{1}{T})$$
 Ec. 3 [50]

Debido a que los diferentes valores del factor de velocidad de reacción no dependen de la temperatura, sino del tiempo, se puede calcular la energía de activación como la pendiente de la gráfica de factor de velocidad de reacción vs tiempo [23, 49, 51], la gráfica obtenida fue la siguiente:



Figura 6. Gráfica factor de velocidad de reacción vs tiempo de Haynes 230 sulfatada a 800°C por 24 horas

Tabla 3. Energía de activación "Q" en etapas de Haynes 230 sulfatada a 800°C por 24 horas

A	В	C	D	E
-9.158-05	-3.99E-05	1.576-04	2.638-05	-4.14E-05

Microscopía Electrónica de Barrido

En la figura 7 se observa la superaleación Haynes 230 en un tiempo de 24 horas a un aumento de 100X, se observa que existe una pequeña generación de costras y tiene preferencia en las fronteras de grano. En la figura 8 se aprecia la muestra en un aumento

1.1.1

de 1400x, en la cual se observa mejor una preferencia en el crecimiento de costra en las fronteras de grano y al parecer los precipitados de W han sido recubiertos, en la figura 9 se muestra el análisis elemental de la figura 8. En la figura 9 demuestra un contenido considerable de S, con picos altos de Cr, W y Ni, Mn incrementó también. Se realizó un análisis puntual en las costras en las fronteras de grano y tiene alto contenido de Cr y Mn, es posible que estén reaccionando juntos debido a la alta temperatura. Los picos de W y Al es posible a que sea debido que debajo de la costra de Cr- Mn se haya cubierto los precipitados de W y se esté generando una sub costra de Al. En la figura 10 se observa la sección transversal de la muestra y el espesor de la costra con un aumento de 3500X. Mediante un análisis puntual elemental se observa que en efecto la costra que se está generando es probablemente de Cr y Mn.



Figura 7. Microestructura superaleación Haynes 230 expuesta a 800°C por 24 horas aumento 100X



Figura 8. Microestructura superaleación Haynes 230 expuesta a 800°C por 24 horas aumento 1400X



Figura 9. Micrografía y análisis elemental de superaleación Haynes 230 expuesta a 800°C por 24 horas aumento 1400X





En la figura 11 se observa la sección transversal de la muestra y el espesor de la costra con un aumento de x3500. Mediante un análisis puntual elemental se observa que en efecto la costra que se está generando es probablemente de Cr y Mn. También se encontró contenido considerable de Mn, Al y S, al igual que un contaminante debido a la manipulación de la muestra, Ca.



Figura 11. Microestructura sección transversal superaleación Haynes 230 expuesta a 800°C por 24 horas en aumento 3500X

Difracción de rayos X

Se realizó difracción de rayos X con la técnica de haz rasante para analizar la composición química de la superficie. De

acuerdo a la sección de microestructuras, las costras de sulfuros y óxidos que se formaron no son uniformes y en el caso de las costras de sulfuros tienen un espesor de hasta 0.5 µm.



Figura 12. Difracción de rayos X en superaleación Haynes 230 expuesta a 800°C por 24 horas

Se puede observar que en el espectro de rayos X se encontraron 4 especies: CrNi3, Ni17W3, Mn0.85NiO0.15 y NiO0.85W0.15, de las cuales todas pertenecen a los elementos de la superaleación, lo que no se observan son especies de sulfuros y poca presencia de óxidos, de los cuales, no son los que se esperaban de acuerdo a la sección de microscopia.

Discusión de resultados

En la superaleación Haynes 230 sulfatada a 800°C se encontró menos concentración de S y Mn, pero mayor contenido de Mo y una concentración de O similar a la muestra a 600°C [70]. Es posible que se haya generado pequeñas cantidades de Cr2O3 y MnCr2O4 y Al2O3, pero debido a que hay poca concentración de O y debido al alto contenido de Cr y W, se propone que gran parte de O reaccionó para formar CrO3 y WO3.

La muestra tuvo un incremento notorio en Cr y S en la superficie. Por otra parte, hubo muy poca concentración de O en general, lo cual fue muy extraño ya que el gas que se aplicó es SO2, lo cual indica que debería haber el doble de O que de S. Debido al alto contenido de W Y Cr, es posible que O haya reaccionado con W para formar WO3 y con Cr para formar CrO3, los cuales son muy volátiles de acuerdo a la literatura, sin embargo, debido a que no se realizó un estudio de cromatografía de gases, esto queda como una propuesta.

Se encontró poco contenido de Al en las costras, Según la literatura, uno de los usos de Al en poca concentración en la aleación es protección intergranular contra corrosión al generarse una capa interna de Al2O3. Debido a la poca concentración que se encontró de O, es posible una preferencia de Al2O3 en las costras de Cr, mientras Cr reaccionaba principalmente con S.

La presencia de Mn en las muestras es debido a que reacciona con Cr para aumentar su punto de fusión. Hsiao- Ming indica NiO [53] que no es termodinámicamente estable en ambientes reducidos de oxígeno, pero Cr2O3 y MnCr2O4 si son, ya que al estudiar los análisis elementales de las microestructuras se puede decir que el ambiente es reducido. Vineberg [54] indica que a ambientes reducidos, tanto Cr2O3 como Al2O3 no son buenos protectores contra sulfidación debido a que no pueden regenerarse, por tanto a esto tuvimos tantas variaciones en las curvas termogravimétricas. Sheybany [12] realizó un estudio de vapor de azufre a una aleación

Ni-30 Cr y otra con una capa de Cr2O3, indica que hubo más sulfidación en la muestra con la capa de óxido ya que esta se desprendió de la superficie y agravó la sulfidación.

Zhu Rizhang [6] menciona que en sales fundidas, S tiene 2 etapas: la primera se reduce de Na2SO4 y reacciona con elementos de la aleación para formar sulfuros, los cuales constituyen un líquido eutéctico en el metal. La segunda es que los sulfuros metal-metal se oxidan por moléculas de O2, liberando sulfuros de metales que reaccionan con el metal matriz. Esto pudo tener una etapa de iniciación en las muestras si se consideramos la siguiente suposición. Si tomamos en cuenta que el mayor contenido de O reaccionó con WO3 y CrO3, el poco contenido de O que se encontró en el análisis elemental es posible que estuviera en un proceso de iniciación de descomposición de los también posibles sulfuros que se estuviesen generando, principalmente de Cr, ya que donde se encontró, en la mayoría de los casos se también S v O encontró en una concentración muy mínima.

Spengler [28] propone que el azufre reacciona en la aleación para formar Cr3S4, la cual al oxidarse libera azufre libre para después volver a formar otro sulfuro, y así el sulfuro avanzará internamente. Sin embargo en los análisis elementales en sección transversal no se encontró S en el interior del material, pero cabe mencionar que esto es debido principalmente al poco tiempo de exposición.

Conclusión

La superaleación Haynes 230 utilizada en anillos para turborreactores de aviones, sin capa de óxido protectora es muy vulnerable a SO_2 a las temperaturas de 800°C, en un tiempo de exposición de 24 horas.

El análisis termogravimetrico а las temperaturas ensayadas presenta un comportamiento muv aleatorio. predominando ganancias de pesos con un comportamiento lineal ya que-no existe capas protectoras predominantes como es el Cr_2O_3 o Al_2O_3 lo cual trae como consecuencia una exposición directa del ambiente con el material y a su vez pérdidas muy pronunciadas en las curvas termogravimétricas.

Por microscopia electrónica de barrido, se encontró muy poco contenido de O_2 y mucho contenido de S, por lo cual no hay las condiciones para formar una capa protectora. Y en sección transversal la micrografía no presenta corrosión intergranular.

La superaleación presenta una iniciación de sulfidación en la muestra, elementos protectores contra alta temperatura y sulfidación como Mn y Mo comienzan a difundir.

Referencias

Hunecke, K. "Jet engines: Fundamentals of theory, design and operation" Motorbooks international (2003)

Royce, R. "The jet engine" Rolls-Royce plc (1986)

Khanna A. "High temperature oxidation and corrosion" ASM International (2000)

Roger, C. "The superalloys: Fundamentals and applications" University of Cambridge (2006)

Lai, G. "High temperature corrosion and materials applications" ASM International (2007)

Rizhang, Z. "A stury of the mechanism of internal sulfidation- internal oxidation

during hot corrosion of Ni-Base alloys" Oxidation of metals 27 (1987) 253-266

Douglass, D. "Sulfidation Behavior of Ni-Cr-Mo Alloys at 700°C" Oxidation of Metals 22 (1984)

Chen, M. "Effect of some ternary additions on the sulfidation of Ni-Mo Alloys" Oxidation of Metals 33 (1990)

Ohla, K. "The effect of Preoxidation on the Sulfidation of Ni-20Cr (2-5) Al Alloys" Oxidation of Metals 36 (1991)

Lee, W. "Oxidation and sulfidation of Ni₃Al" Materials Chemistry and Physics 76 (2002)

Danielewski M. "Oxidation- sulfidation behavior of Iron- Chromium- Nickel alloys" Oxidation of 2metals 12 (1977)

Sheybany, S. "The effect of peroxidation of some Ni, Fe and Co-base alloys on subsequent sulfidation at 982°C in sulfur vapor" Oxidation of Metals 30 (1988)

Young, D. "Sulfidation behavior of Ni-Cr-Mo alloys" Oxidation of metals 7 (1972)

Mrowec, S. "Transport properties of sulfide scales and sulfidation of metals and alloys" Oxidation of Metals 23 (]1985)

Vineberg E. "Effect of Yttrium of the sulfidatio behavior of Ni-Cr-Al Alloys at 700°C" Oxidation of metals 25 (1986)

Spengler, C. "Effect of sequential sulfidation and oxidation on the propagation of sulfur in an 85-Ni 15-Cr alloy" Metallurgical transactions (1972)

Cheng, F. "Sulfidation Mechanism of Ni-20 Cr and Ni-13.5Co-20Cr alloys at 873 K under low sulfur pressure in H₂S-H₂ atmospheres" Oxidation of metals 54 (2000)

Chevuru, N. "Cyclic Oxidation Behavior and Microstructure of Nanocrystalline Ni-20Cr-4Al coatilng" Oxidation of metals 73 (2010)

Haynes International "Haynes 230 Alloy" USA, extraído el 03/02/2015, de: http://www.haynesintl.com/pdf/h3000.pdf

Jian L, "Oxidation kinetics of Haynes 230 alloy in air at temperatures between 650 and 850°C", Journal of Power Sources 159 (2006) Pop, D. "Surface segregation in Haynes 230 alloy" Applied Surface Science 253 (2006)

Dongmei, L. "Isothermal oxidation behavior of Haynes 230 alloy in air at 1100°C", Rare Materials and Engineering 37 (2008)

Hsiao-Ming, T. "Incipient oxidation kinetics and residual stress of the oxide scale grown on Haynes 230 at high temperatures" Materials Science and Engineering 538 (2012)

Tylczak J. "Erosion- corrosion of iron and nickel alloys at elevated temperature in a combustion gas environment" Wear 302 (2013)

Fen-Ren, C. "Cyclic oxidation of Haynes 230" Journal of materials science 27 (1992)

Fen- Ren, C. "Cyclic hot corrosion of Haynes 230 alloy", Journal of materials science 27 (1992)

Liu, C. "Initial hot corrosion of Haynes 230", Journal of materials 19 (1987)

Spengler, C. "Effect of sequential sulfidation and oxidation on the propagation of sulfur in an 85-Ni 15-Cr alloy" Metallurgical transactions (1972)

Gurrappa, "Sulfidation characteristics of an advanced superalloy and comparison with other superalloys intended for gas turbine use", Metallurgical and materials transactions 44 (2013),

Roger, C. "The superalloys: Fundamentals and applications" University of Cambridge (2006) Hocking, P. "Sulfidation-Oxidation Behavior of alloy 800H in SO_2 - O_2 and H_2 - H_2S -CO- CO_2 atmosphere", Oxidation of Metals 41 (1994)

Groover, M. P. "Fundamentos de manufactura moderna" Prentice Hall (2005)

Donachie M. "Superalloys, a technical guide", ASM International (2002)

Kalpakjian "Manufactura: Ingeniería y tecnología" Prentice Hall (2002)

Roger, C. "The superalloys: Fundamentals and applications" University of Cambridge (2006)

Campbell, F. "Manufacturing technology for aerospace structural materials" Elsevier (2006)

Smallman R. "Physical Metallurgy and Advanced Materials", Elsevier (2007)

Cemal, M. "Allvac718 plus superalloy for aircraft engine applications" InTech (2012)

UNLP "Aceros y superaleaciones termoresistentes" Facultad de Ingeniería UNLP (2010)

Bilurbina, L. "Corrosión y protección" Editorial UPC (2003)

Lai, G. "High temperature corrosion and materials applications" ASM International (2007)

Callister, W. "Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales 2", Editorial Reverté (2007) Sierra I. "Análisis Instrumental" Netbiblo (2010)

Laitinen, H. "Análisis Químico" Reberté (1982)

Hernández H. "Mecánica de fractura y análisis de falla" Universidad Nacional de Colombia (2002)

Vázquez, G. "Introducción a la microscopía electronica aplicada a las ciencias biológicas" UNAM (2000)

ASTM " E1877: Standard practice for calculating thermal endurance of materials from thermogravimetric decomposition data" ASTM International (2005)

ASTM "E1641: Standard test method for decomposition kinetics by thermogravimetry" ASTM International (2006)

Yongjiang, X. "Kinetics of isothermal and non-isothermal pyrolysis of oil shale" Oil Shale 28 (2011)

TA Instruments "A review of DSC kinetics methods" TA Instruments 73 (2010)

Chen, F. "The oxidation of heavy oil: Thermogravimetric analysis and nonisothermal kinetics using the distributed activation energy model" Fuel processing technology 119 (2014)

ASTM " E407: Standard practice for microetching metals and alloys" ASTM International (2006)

Hsiao-Ming, T. "Incipient corrosion behavior of Haynes 230 under a controlled reducing atmosphere at hight temperature", Journal of Nuclear Materials 427 (2012)

Vineberg E. "Effect of Yttrium of the sulfidatio behavior of Ni-Cr-Al Alloys at 700°C" Oxidation of metals 25 (1986)

Garret, P. "Creep deformation and mechanism in Haynes 230 at 800°C and 900°C", Journal of Nuclear Materials 443 (2013)

Garret P. "High temperature fatigue crack growth of Haynes 230" Materials characterization 75 (2015)

Prescott, R. "Investigations of the degradation of high temperature alloys in a potentially oxidizing-chloridizing gas mixture" Oxidation of metals 3 (1989)

Coyle, R. "Exploratory corrosion tests on alloys in molten salts at 900°C" Materials for energy system 7 (1986)

Chevuru, N. "Cyclic Oxidation Behavior and Microstructure of Nanocrystalline Ni-20Cr-4Al coatilng" Oxidation of metals 73 (2010)

Meyer, F. "The thermal fatigue behavior of the combustor alloys IN 617 and Haynes 230 before and after welding" Metallurgical and materials transactions 30 (1999)

Kawahara, Y. "Application of high temperature corrosion-resistant materials and coatings under severe corrosive environments in waste-to-energy boilers" Journey of Thermal Spray Technology 16 (2007) Olivares, R. "Thermogravimetric study of oxidation- resistant alloys for high temperature solar receivers" Journal of Materials 65 (2013)

Atkins, "Principios de Química" Editoria Médica Panamericána (2012)

Billmeyer, F "Ciencia de los polímeros" Reverté (2004)

Peel, C. "Design Requirements for Aerospace Structural Materials" Prentice Hall (1995)

ASTM. "STP 761: Design of Fatigue and Fracture Resistant Structures" ASTM International (1982)

Barrington, N. "Aerospace Materials and Manufacturing Processes at the Millenium" Institute of Physics Publishing (2002)

Cotton, J. "Titanium alloys on the F-22 Fighter Aircraft" Advanced Materials & Processes (2002)

William J. "Progress in structural materials for aerospace systems" Acta Materialia 51 (2003)

Lira, M. "Sulfidación a 600°c por 24 horas en superaleación haynes 230 para uso aeronáutico" CulCyt 57 (2015)